

?\*t 1/5/all

1/5/1  
DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011575894  
WPI Acc No: 97-552375/199751  
XRAM Acc No: C97-176343

Recycling fibres from nonwovens containing binders with cross linked carboxylate groups - comprises treating the nonwovens with alkali salt solutions and separating the fibres

Patent Assignee: BASF AG (BADI )  
Inventor: HUMMERICH R; KIRSCH H P; SCHUMACHER K  
Number of Countries: 011 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant	No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 807704	A1	19971119	EP 97107491	A	19970507	D04H-001/64	199751	B
DE 19619639	A1	19971120	DE 1019639	A	19960515	C08J-011/16	199801	

Priority Applications (No Type Date): DE 1019639 A 19960515  
Cited Patents: DE 19535792; EP 442370; GB 2006233

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
EP 807704	A1	G	9			

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES PR GB IT LI NL SE  
DE 19619639 A1 7

Abstract (Basic): EP 807704 A

A method for removing a polymer binder containing carboxylate groups cross-linked via alkaline earth metal ions from impregnated nonwovens comprises: (1) the nonwoven is treated with an aqueous alkali salt solution so that the alkali salt anions combine with the alkaline earth metal cations to form a poorly soluble salt or chelate; and (2) the binder-free fibres are separated.

Preferably a phase transfer catalyst, preferably an alkyl phenol ethoxylate, fatty alcohol ethoxylate, oxo alcohol ethoxylate or quat. organic ammonium salt, is used in the alkali salt solution. Calcium ions are the cations present. The binder comprises a radical-polymerised polymer containing 0.1-30 wt.% carboxylate groups, of which 50-100 wt.% are present as salts containing alkaline earth metal cations. The alkali salt solution has a temperature of 10-100 deg. C. The nonwoven is added to the alkali salt solution, which is then optionally stirred before separating the fibres 1-60 minutes later.

USE - For recycling eg. viscose, polyester, polyamide, polypropylene, polyacrylonitrile, carbon, PVC, PTFE, rayon, cellulose, cotton, glass, ceramic or mineral fibres from nonwovens used for eg. roof linings or floor coverings.

ADVANTAGE - Fibres can be recycled from nonwovens containing cross-linked binders.

Dwg. 0/0

Title Terms: RECYCLE; FIBRE; NONWOVEN; CONTAIN; BIND; CROSS; LINK; CARBOXYLATE; GROUP; COMPRISE; TREAT; NONWOVEN; ALKALI; SALT; SOLUTION; SEPARATE; FIBRE

Derwent Class: A35; F01

International Patent Class (Main): C08J-011/16; D04H-001/64

International Patent Class (Additional): C08K-005/138; D01G-009/00

File Segment: CPI

?



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 807 704 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

19.11.1997 Patentblatt 1997/47

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: D04H 1/64

(21) Anmeldenummer: 97107491.9

(22) Anmeldetag: 07.05.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: 15.05.1996 DE 19619639

(71) Anmelder:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Schumacher, Karl-Heinz, Dr.  
67433 Neustadt (DE)
- Hummerich, Rainer, Dr.  
67551 Worms (DE)
- Kirsch, Howard Peter, Dr.  
67251 Freinsheim (DE)

(54) Wiedergewinnung von Fasern aus gebundenen Faservliesen

(57) Verfahren zum Ablösen von Bindemitteln von mit diesen Bindemitteln gebundenen Faservliesen, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Faservliese mit einem Polymerbindemittel mit Carboxylatgruppen gebunden sind, wobei die Carboxylatgruppen über Erdalkalikationen vernetzt sind
- die Faservliese mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalialzes behandelt werden, wobei das Anion des Alkalialzes mit den Erdalkalikationen ein schwerlösliches Salz oder Komplex bildet und anschließend
- die vom Bindemittel befreiten Fasern abgetrennt werden.

EP 0 807 704 A1

**Beschreibung**

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von Fasern aus Faservliesen. Faservliese können durch Beschichten bzw. Imprägnieren mit einem Bindemittel verfestigt werden.

Grundsätzlich besteht der Wunsch nach recycelfähigen Faservliesen, bei denen nach Gebrauch die Fasern wieder zurückgewonnen werden können. Dazu muß das Bindemittel von dem verfestigten Faservlies abgelöst werden. Entsprechend wurden gemäß JP 5 384 189 und der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 19 535 792.3 (0050/46241) zur Verfestigung von Faservliesen unvernetzte Bindemittel verwendet, welche durch Überführung von Carboxylgruppen in Carboxylatgruppen in Wasser löslich sind und so von den Fasern wieder abgetrennt werden können.

Um Faservliese mit guten Festigkeiten zu erhalten, werden Bindemittel verwendet, die nach Aufbringen auf das Faservlies vernetzen. Zur Vernetzung können die Bindemittel Monomere mit mehreren ethylenisch ungesättigten Gruppen oder Monomere mit sonstigen reaktiven Gruppen, z.B. Methylolgruppen, enthalten. Eine Vernetzung über Metallsalzgruppen, z.B. eine Vernetzung über Ca-carboxylatgruppen ist z.B. aus EP 442 370 bekannt. Gewünscht ist, auch Fasern aus mit vernetzten Bindemitteln gebundenen Faservliesen zurückzugewinnen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher ein Verfahren zur Rückgewinnung von Fasern aus mit vernetzten Bindemitteln gebundenen bzw. verfestigten Faservliesen.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zum Ablösen von Bindemitteln von mit diesen Bindemitteln gebundenen Faservliesen, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Faservliese mit einem Polymerbindemittel mit Carboxylatgruppen gebunden sind, wobei die Carboxylatgruppen über Erdalkalikationen vernetzt sind
- die Faservliese mit einer wäßrigen Lösung eines Alkalialzes behandelt werden, wobei das Anion des Alkalialzes mit den Erdalkalikationen ein schwerlösliches Salz oder Komplex bildet und anschließend
- die vom Bindemittel befreiten Fasern abgetrennt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können Faservliese aus unterschiedlichsten Fasern Verwendung finden.

In Betracht kommen z.B. synthetische Fasern wie Viskose-, Polyester-, Polyamid-, Polypropylen-, Polyacrylnitril-, Carbonfasern oder Fasern von Homo- und Copolymerisaten des Vinylchlorides oder Tetrafluorethylen oder auch Fasern natürlichen Ursprungs wie Zellstoff-, Zellwolle-, Cellulose-, Baumwolle- oder Holzfasern oder auch Glas-, Keramik-, oder Mineralfasern oder Mischungen hiervon.

Die Fasern werden zu Faservliesen zusammengelegt und dann mit einem Bindemittel verfestigt, wozu das Bindemittel in bekannter Weise z.B. durch Imprägnieren, Besprühen, Aufrackeln, Tauchen oder Bedrucken auf die Fasern gebracht wird. Anschließend erfolgt im allgemeinen eine Trocknung zur Entfernung des Lösemittels, im allgemeinen Wasser. Auf diese, dem Fachmann bekannte Weise wird ein gebundenes, d.h. verfestigtes Faservlies erhalten.

Die so hergestellten Faservliese finden z.B. Anwendung als Trägermaterialien für Dachbahnen bzw. Fußbodenbeläge. Als Bindemittel werden im allgemeinen Polymerisate verwendet, welche sich aus ethylenisch ungesättigten Monomeren aufbauen.

Die Polymerisate enthalten Carboxylatgruppen, welche über Erdalkalikationen vernetzt sind, d.h. sie sind metallsalzvernetzt.

Bevorzugt enthalten die Polymerisate 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% Carboxylatgruppen, bezogen auf das Polymerisatgewicht (Gewicht der Erdalkalikationen nicht mitberechnet).

Die Carboxylatgruppen liegen bevorzugt zu 50 bis 100, besonders bevorzugt zu 80 bis 100 % als Salz mit Erdalkalikationen vor.

Bevorzugte Erdalkalikationen sind  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Besonders bevorzugt ist  $\text{Ca}^{2+}$ .

Die metallsalzvernetzten Polymerisate sind z.B. ausgehend von Polymerisaten mit Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppen erhältlich durch Zugabe eines Erdalkalialzes, z.B. eines Oxids, Hydroxids, Carbonats oder Hydrogencarbonate z.B. zur wäßrigen Dispersion oder Lösung des Polymerisats, wie es in EP-A-442 370 beschrieben ist.

Das metallsalzvernetzte Polymerisat ist bevorzugt aus folgenden Monomeren A), B) und C) aufgebaut:

**Monomere A)**

Monomere A) sind Monomere mit mindestens einer Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppe, welche in die Metallsalzgruppen überführt werden können. Zu nennen sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid.

Die Menge dieser Monomeren ergibt sich durch den gewünschten Gehalt an mit Erdalkalikationen vernetzten Car-

boxylatgruppen.

#### Monomere B)

- 5 Von technischer Bedeutung sind insbesondere sogenannte Hauptmonomere B), ausgewählt aus C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.
- 10 Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.  
Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.  
Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester und Vinylacetat.
- 15 Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol,  $\alpha$ - und  $p$ -Methylstyrol,  $\alpha$ -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.  
Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.  
Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.
- 20 Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt.

#### Monomere C)

- 25 Neben diesen Hauptmonomeren können weitere Monomere C), z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxylalkyl(meth)acrylate oder (Meth)acrylamid, im Polymerisat Verwendung finden.  
Übliche Polymerisate bestehen im allgemeinen zu mindestens 40, vorzugsweise zu mindestens 60, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus den obigen Hauptmonomeren B).
- 30 Die Polymerisation kann nach üblichen Polymerisationsverfahren erfolgen, z.B. durch Substanz-, Emulsions-, Suspensions-, Dispersions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsmethoden werden die üblichen Apparaturen verwendet, z.B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Kneiter. Bevorzugt wird nach der Methode der Lösungs-, Emulsions-, Fällungs- oder Suspensionspolymerisation gearbeitet. Besonders bevorzugt sind die Methoden der Lösungs- und insbesondere Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation kann in Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, wie z.B. Toluol,  $\alpha$ -Xylol,  $p$ -Xylol, Cumol, Chlorbenzol, Ethylbenzol, technischen Mischungen von Alkyaromaten, Cyclohexan, technischen Aliphatenmischungen, Aceton, Cyclohexanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykolen und Glykolderivaten, Polyalkylenglykolen und deren Derivate, Diethylether, tert-Butylmethylether, Essigsäuremethylester, Isopropanol, Ethanol, Wasser oder Mischungen wie z.B. Isopropanol/Wasser-Mischungen ausgeführt werden. Vorzugsweise wird als Lösungs- oder Verdünnungsmittel Wasser gegebenenfalls mit Anteilen bis zu 60 Gew.-% an Alkoholen oder Glykolen verwendet. Besonders bevorzugt wird Wasser eingesetzt.
- 35 40

- 45 Die metallvernetzten Polymerisate werden im allgemeinen in Form ihrer wäßrigen Lösung oder Dispersion auf die Faservliese aufgebracht. Nach der Trocknung sind die Faservliese gebunden, d.h. verfestigt. Die Faservliese enthalten dann im allgemeinen 1 bis 40 Gew.-Teile, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-Teile, der metallvernetzten Bindemittels, bezogen auf 100 Gew.-Teile Fasern.

- Nach der späteren Verwendung der gebundenen Faservliese können die Fasern gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zurückgewonnen werden, indem das Bindemittel aus dem Faservlies, d.h. von den Fasern abgetrennt wird.  
Dazu wird das Faservlies mit einer wäßrigen Lösung eines Salzes, (im nachfolgenden lösliches Salz genannt), dessen Anion mit dem Erdalkalikation ein in Wasser schwerlösliches Salz bildet, behandelt.  
Bei den löslichen Salz kann es sich um ein anorganisches oder organisches Salz handeln.  
Insbesondere handelt es sich um ein Alkalimetallsalz.  
Bei dem Anion des löslichen Salzes kann es sich z.B. um Oxalat oder Carbonat handeln, welche z.B. mit dem Calciumkation ein schwerlösliches Salz bilden.  
Bei dem Anion des löslichen Salzes kann es sich z.B. auch um ein organisches Anion handeln, welches mit den Erdalkalikation, z.B.  $Ca^{2+}$ , einem schwerlöslichen Komplex bildet. Als Anion zu nennen ist hier insbesondere EDTA.  
Das lösliche Salz, das in der wäßrigen Lösung enthalten ist, hat vorzugsweise eine Löslichkeit von mindestens 10 g/·l Wasser bei 23°C.  
Die wäßrige Lösung enthält das Salz vorzugsweise in Mengen von 0,02 bis 15 Gew.-Teile, besonders bevorzugt in

Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 2,5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

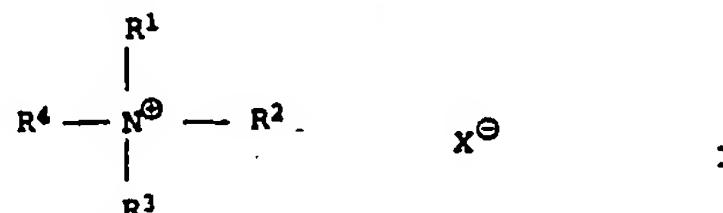
Die Löslichkeit des bei Behandlung des Faservlieses gebildeten, schwerlöslichen Erdalkalisalzes ist dagegen vorzugsweise kleiner als 0,5 g/l Wasser bei 23°C.

- 5 Die wäßrige Lösung enthält neben dem löslichen Salz vorzugsweise noch einen Phasentransferkatalysator. Geeignete Phasentransferkatalysatoren sind z.B. in Chimia 34 (1980) Nr. 1, Seite 12 bis 20. Als Phasentransferkatalysatoren genannt seien z.B. Polyalkylenglycole, welcher z.B. unter dem Namen Plurisol® im Handel ist oder quaternäre, organische Ammoniumsalze, welche z.B. unter dem Namen Lutensit im Handel sind.

Als quaternäre, organische Ammoniumsalze seien insbesondere solche der Formel I

10

15



20

genannt, worin  $R^1-R^4$  unabhängig voneinander für einen organischen Rest, bevorzugt einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 6 C-Atomen stehen und  $X^{\ominus}$  für ein Anion, bevorzugt ein anorganisches Anion z.B.  $Cl^-$ ,  $Br^-$  steht.

- 25 Besonders bevorzugte Phasentransferkatalysatoren sind solche mit Alkoxygruppen, bevorzugt mit 2 bis 20 Alkoxygruppen, z.B. Alkyphenolethoxylate (z.B. Lutensole® AP, Emulgator 825 Fettalkoholethoxylate (z.B. Lutensol A8) und Oxo-alkoholethoxylate (z.B. Lutensol AO7, Lutensol ON80).

Durch Alkoxylierung von Alkyphenolen, Fettalkoholen bzw. von Oxoalkoholen mit Alkylenoxiden, vorzugsweise Ethylenoxid enthalten diese Phasentransferkatalysatoren Alkoxygruppen.

- 30 Der Gehalt des Phasentransferkatalysators in der wäßrigen Lösung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-Teil, besonders bevorzugt 0,08 bis 0,5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Wasser.

Zusätzlich können der wäßrigen Lösung z.B. noch Basen, insbesondere Natronlauge zugesetzt werden, um den Anteil von Alkalikationen zu erhöhen.

- 35 Die Temperatur der wäßrigen Lösung kann z.B. 10 bis 100°C, insbesondere 15 bis 80°C und besonders bevorzugt 20 bis 50°C betragen. Vorteilhaft sind Temperaturen über 30, insbesondere über 40°C, um eine noch bessere und vor allem schnellere Ablösung des Bindemittels von dem Faservlies zu erreichen.

Das Faservlies kann als ganzes oder in zerkleineter Form den erfahrungsgemäßen Verfahren zugeführt werden. Bevorzugt wird das Faservlies in Teile mit einer Kantenlänge von 1 bis 10 cm zerkleinert. Zur Behandlung mit der wäßrigen Lösung wird das Faservlies vorzugsweise in die wäßrige Lösung gegeben. Die Menge des Faservlieses beträgt dabei vorzugsweise 1 bis 200 g, besonders bevorzugt 5 bis 150 g und ganz besonders bevorzugt 10 bis 80 g pro Liter Lösung. Die Behandlungsdauer kann durch intensives Rühren verkürzt werden. Im allgemeinen liegt die notwendige Dauer bei 5 Minuten bis 1 Stunde. Bei starkem Rühren sind jedoch schon weniger als 30 Minuten, insbesondere weniger als 20 Minuten ausreichend um mindestens 80 Gew.-% des Bindemittels von der Faser zu lösen und die Fasern zurückzugewinnen.

#### 45 Beispiele

Polyester-Spinnvliese der Fa. Hoechst, Bobingen wurden imprägniert mit Acronal® DS 2324x (Bindemittelauflauf von 20 Gew.-% ±2 (fest/fest). Bei Acronal DS 2324X handelt es sich um eine wäßrige Dispersion eines metallsalzvernetzten Polymerisats (Vernetzung der Carboxylatgruppen des Polymerisats mit  $Ca^{2+}$  Kationen) auf Acrylatbasis. Die Trocknung erfolgte bei 5 Min. bei 200°C im Mathis Labortrockner. Anschließend wurden die in etwa DIN A-4 großen Vliesbögen in Stücke von ca. 1  $cm^2$  geschnitten.

Es wurde eine kaltgesättigte Natriumoxalatlösung (ca. 3 Gew.-%) und jeweils eine 10 gew.-%ige Lösung von Soda bzw.  $Na_4$  EDTA (Triton B) in Wasser hergestellt. In je 250 g der erhaltenen Lösung wurden die in der Tabelle angegebenen Mengen des Phasentransferkatalysators und gegebenenfalls noch Natronlauge gegeben.

55 Zur Rückgewinnung der bindemittelfreien Fasern aus den Faservliesen wurden Stücke des zerkleinerten Faservlieses (s.o.) in 250 g der Lösung gegeben. Die Temperatur der Lösung und die Menge des Faservlieses ist in der Tabelle angegeben.

Die Vliesstücke wurden nach ca. 24 h Standzeit mittels einem Laborührer 15 Min mit 2000 U/min aufgerührt. Anschließend wurden die Fasern über ein 60  $\mu$ -Sieb abfiltriert, 2 h bei 130°C getrocknet und zurückgewogen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 97 10 7491

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kenzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI6)
A	GB 2 006 233 A (WACKER CHEMIE GMBH) 2.Mai 1979 * Seite 2, Zeile 49 - Zeile 52 * ---	1	D04H1/64
D,A	EP 0 442 370 A (BASF AG) 21.August 1991 * das ganze Dokument * ---	1	
P,D, A	DE 195 35 792 A (BASF AG) 27.März 1997 * das ganze Dokument * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CI6)			
D04H			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentausprüche erstellt			
Recherchierort	Abrechnungszeit der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	1.August 1997	Heywood, C	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : rechtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundzüge E : älteres Patendokument, das jedoch erst zu oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderem Grunde angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überdeckendes Dokument		